

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-231441

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl. C09C 1/22
B41M 5/00
B41M 5/30
C01G 45/00
G02B 5/22
G03G 9/09

(21)Application number : 09-048594 (71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR &
CHEM MFG CO LTD
UKIMA CHEM & COLOUR
MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1997 (72)Inventor : TERADA HIROMI
KAWAKAMI TORU

(54) MICROPARTICULATE COMPOSITE OXIDE BLACK PIGMENT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a microparticulate composite oxide black pigment improved in a degree of blackness, tinting power and image sharpness by firing a microparticulate pigment precursor obtained by oxidizing a coprecipitate obtained by adding an aqueous alkali solution to a solution of a mixture containing a cobalt salt, a divalent manganese salt and an iron salt.

SOLUTION: A mixture containing a cobalt salt, a divalent manganese salt and an iron salt in amounts to give a Co:Mn:Fe molar ratio of 1:(1.4-1.8):(0.2-0.6) and a Co/(Mn+Fe) molar ratio of 1/(1.9-2.1) is dissolved in water to obtain an aqueous solution having a concentration of 5-50wt.%. Thus solution mixed with an excess of a precipitant being aqueous alkali solution, and the mixture is aged for 5-20min to obtain a coprecipitate. An oxidizing agent is added to the liquid phase containing the coprecipitate to oxidize the coprecipitate to obtain a microparticulate pigment precursor. This precursor is washed with water, separated by filtration, dried by heating to 100-120° C and fired to obtain a microparticulate composite oxide black pigment having a specific surface area of 30-100m²/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3453038

[Date of registration] 18.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-05543

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.04.2001

[Date of extinction of right]

JP-A-10-231441

published on September 2, 1998

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231441

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|------|----------------|
| C 0 9 C 1/22 | | C 0 9 C 1/22 |
| B 4 1 M 5/00 | | B 4 1 M 5/00 E |
| 5/30 | | C 0 1 G 45/00 |
| C 0 1 G 45/00 | | G 0 2 B 5/22 |
| G 0 2 B 5/22 | | B 4 1 M 5/26 K |

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-48594 | (71) 出願人 | 000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997) 2月18日 | (71) 出願人 | 000238256 浮間合成株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| | | (72) 発明者 | 寺田 裕美 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 川上 徹 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 勝広 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 微粒子複合酸化物ブラック顔料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒度、着色力、鮮映性及び発色性に優れた微粒子複合酸化物ブラック顔料の提供。

【解決手段】 コバルト、マンガン及び鉄の酸化物からなることを特徴とする複合酸化物ブラック顔料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コバルト、マンガン及び鉄の酸化物からなることを特徴とする微粒子複合酸化物ブラック顔料。

【請求項2】 BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1に記載の微粒子複合酸化物ブラック顔料。

【請求項3】 構成成分であるコバルト、マンガン及び鉄のモル比が $1:1.4\sim 1.8:0.2\sim 0.6$ であり、Coと(Mn+Fe)のモル比が $1:1.9\sim 2.1$ である請求項1に記載の微粒子複合酸化物ブラック顔料。

【請求項4】 コバルト塩、2価のマンガン塩及び鉄塩の混合溶液に、沈澱剤としてアルカリ水溶液を過剰に加えて、共沈物を生成せしめ、この生成物を析出と同時に又は析出後に液相中で酸化処理し、微粒子顔料の前駆体を生成させた後、水洗、濾過及び乾燥後、焼成することによって特徴とする微粒子複合酸化物顔料の製造方法。

【請求項5】 焼成温度が 550°C 以下の範囲である請求項4に記載の微粒子複合酸化物ブラック顔料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は微粒子複合酸化物ブラック顔料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、複合酸化物ブラック顔料は耐熱性、色分かれ性、耐久性等に優れた無機顔料として広く知られ、例えば、塗料や耐熱インキの着色剤や窯業用着色剤として幅広く使用されている。上記のブラック顔料のなかには、Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系、Cu-Mn系、Cu-Fe-Mn系等があり、基本的には2価の銅を含み、その構造は一般にはスピネル構造をしている。製造方法は主として乾式法によるものであって、原料が各成分の酸化物や炭酸塩の混合物である場合には、これらの混合物を焼成及び粉碎することによって製造されている。

【0003】一方、銅を含まない複合酸化物ブラック顔料には種類は多くなく、Cu-Fe-Cr系のいわゆるコバルトブラックが知られる程度である。その製造方法は銅を含むブラックと同様に乾式法が主流である。そのため、本出願人らは既に微粒子化によって、黒度、着色力、鮮映性、発色性に優れた黒色顔料及びその製造方法について公表している（特願平8-75373号明細書）

しかしながら、コバルトブラック顔料は、微粒子化すると黒度や鮮映性等は従来の乾式法に比べて著しく改良及び向上するが、薄膜化した場合には十分な隠蔽性或いは光の遮蔽性が得られないという欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとしている課題】従来、蛍光体特に青色蛍光体と接触する可能性がある箇所における耐熱黒

色顔料には、銅を含まない顔料として、例えば、グラファイトやコバルトブラック（コバルト、クロム及び鉄からなる複合酸化物）等が使用されてきた。しかしながら、これらの従来の黒色顔料は、色調、遮蔽性及び粒子の大きさによる諸弊害があり、上記用途には満足できるものではなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記従来技術の要望に応えるべく鋭意研究の結果、コバルト、マンガン及び鉄の3成分からなる複合酸化物ブラック顔料を見出し、該顔料を湿式沈澱法で合成する際に、原料の金属塩類の混合物を水性媒体中でアルカリ剤によって中和及び混合析出し、この析出物を析出と同時に又は析出後に液相酸化処理することにより、黒度、着色力、鮮映性及び発色性に優れた微粒子複合酸化物ブラック顔料が得られることを確認し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、コバルト、マンガン及び鉄の酸化物からなることを特徴とする複合酸化物ブラック顔料、及びその製造方法である。本発明によれば、微粒子複合酸化物ブラック顔料を構成する金属の塩をアルカリ沈澱剤により、それら金属の水酸化物として混合析出させ、この析出物を析出と同時に又は析出後に液相中で酸化処理することにより、その後の焼成温度を極めて低くすることが可能になり、微粒子状で、且つ黒度、着色力及び鮮映性に優れた微粒子複合酸化物ブラック顔料が得られる。更に該ブラック顔料は、非常に微粒子にも拘わらず、ソフトで分散性にも優れている。

【0007】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明で使用する構成元素の塩は、コバルト、マンガン及び鉄の硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩等、従来の複合酸化物ブラック顔料を製造するときに使用されている塩類は全て使用することができる。

【0008】本発明の顔料の原料である塩類において、各成分の構成割合は、金属のモル比でコバルト：マンガン：鉄が、 $1:1.4\sim 1.8:0.2\sim 0.6$ であり、最も好ましくは $1:1.6:0.4$ の比率である。又、 $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ が $1/1.9\sim 2.1$ が好ましく、 $1/2$ であることが最良である。又、マンガンと鉄の比は $9/1$ から $3/2$ の範囲において変化させても得られる顔料の品質上大きな差はない。コバルト、マンガン及び鉄の比が上記範囲を外れたり、マンガンと鉄との比が上記の範囲を外れると、得られる顔料の黒度等が低下する。

【0009】本発明の製造方法においては、以上の如き各構成元素の必要金属塩を、水に溶かして混合塩水溶液を形成する。その際の金属塩の濃度は上記の如きモル比で全体として約5～50重量%程度の濃度とするのが適当である。この混合溶液は沈澱剤としてカセイソーダ等

のアルカリ水溶液を用いて、予め用意した沈澱媒体中に同時に滴下される。この際の反応濃度は沈澱生成物に対して特に悪い影響を及ぼすという程ではないが、作業性及びその後の酸化工程等を考えると、好ましくは0.05モル/リットル～0.2モル/リットルが適当であり、傾向としては濃度の薄い方が生成する粒子が小さくなる。

【0010】又、上記の顔料の合成温度は通常行う範囲、即ち0℃～100℃の範囲であれば、その効果を十分発揮することができる。しかしながら、合成温度が50℃以上では生成する粒子の成長が大きく、得られる顔料の着色力がやや損なわれる傾向にある。又、この際の合成時のpHは8以上のアルカリ側であれば、いずれのpH領域でも大きくは影響しない。しかしながら、一般的傾向として、低いpHでは粒子が大きくなる傾向があり、又、pHが高くなると小さな粒子が得られやすい。

【0011】そのために、顔料合成時のpHは、その後の生成物の扱いやすさ、又、最終生成物である顔料の黒度及び着色力に微妙に関係する。過剰のアルカリは沈澱生成後に加えられる。この際のアルカリ過剰量は沈澱に必要なアルカリモル数に対して1.1～1.5倍の範囲、望ましくは1.1倍前後が、得られる顔料の黒度及び着色力共に最も良好である。このようにして30分間～1時間かけて攪拌しながら沈澱を生成させた後、5～20分間程度熟成を行い沈澱反応を完了させる。

【0012】次に上記で生成された共沈物中の2価の金属イオンを3価の金属イオンに酸化することが必要である。使用する酸化剤としては、過酸化水素、空気（酸素）、塩素酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等、いずれの酸化剤でもよいが、好ましい酸化剤は、酸化によって不純物を生じない酸化剤、例えば、過酸化水素、空気（酸素）が好ましい。酸化剤の使用量は、2価の金属が3価の金属イオンに酸化されるに必要な量であればよいが、酸化を完結するためある程度過剰に加えるのが好ましい。

【0013】しかしながら、上記金属の酸化反応は液の温度、酸化剤の濃度、添加速度、アルカリ度及び液の攪拌状態等によって、その効率が異なるため、好ましくは酸化還元電位を測定しながら酸化剤の量を制御するのが適当である。即ち、本条件下では酸化反応開始時、+500～+600mVである電位が、反応終了時には+50mV～0mVに低下する。

【0014】次に、得られた生成物を水洗及び濾過し、100℃～120℃程度の温度で乾燥する。得られた乾燥物を酸化性雰囲気下で450℃～500℃の温度で30分間～1時間焼成することにより、本発明の微粒子複合酸化物ブラック顔料を得ることができる。

【0015】このようにして得られた本発明の微粒子複合酸化物ブラック顔料は、従来の乾式法における同一組成の顔料に比べて、黒度、着色力及び鮮映性に優れ、B

ET比表面積を30～100m²/gに調整することで、粒子の大きさを整え、塗料系への分散も良好になる。

【0016】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

【0017】実施例1

塩化コバルト190.4部、硫酸第一鉄7水塩136.0部及び硫酸マンガン1水塩189.2部を計りとり、これらを水を加えて完全に溶かして全体を約1,000部とする。次に沈澱剤としてカセイソーダ224部を計りとり、水を加えて約1,000部とする。

【0018】予め用意しておいた沈澱媒体である水約2,000部をガスバーナーや電熱器等で約25℃の温度に調整し、ここに混合塩水溶液とカセイソーダ水溶液とを同時に滴下し、約30分間から1時間かけて沈澱反応を完了させる。この際のpHは11前後位になるように注意し、混合塩水溶液の滴下が終了したら過剰のカセイソーダ水溶液の滴下を続ける。滴下が終了したらpHを保持したまま、過酸化水素水（濃度35%）100部を水100部に希釈した溶液を滴下して酸化処理を行う。この際の酸化反応が完全に行われたか否かは酸化還元電位を測定しながら確認する。

【0019】次に酸化処理終了後、液温を70℃に上昇させ1時間程度熟成を行う。こうして得られた生成物を十分に水洗し残塩を洗い流して濾過を行う。次いで100℃～120℃の温度にて12時間以上乾燥させる。この乾燥物を500℃で1時間酸化雰囲気にて焼成後冷却した。

【0020】このようにして得られた顔料は粒子が細かく、BET比表面積が65m²/gであった。この微粒子複合酸化物ブラック顔料をペイントコンディショナー（レッドデビル社製）でメラミン/アルキッド樹脂（PHR30）にて充分分散させる。そして黒帯付のアート紙に3ミルのアプリケーターにて展色し色調を観察した。又、透明PETフィルム上にも展色し、光の透過率を観察した。更に酸化チタンで薄めたものについて着色力を観察した。

【0021】その結果、この微粒子複合酸化物顔料は黒度が高く、鮮映性に優れ、着色力も高く、薄膜化した場合の光の遮蔽性も高く、且つ分散性も良好な微粒子複合酸化物ブラック顔料であった。

【0022】比較例1

塩化コバルト57.1重量部、硫酸第一鉄62.5重量部及び40%硫酸クロム溶液125重量部を計りとり、水を加えて約500重量部とする。次に沈澱剤としてカセイソーダ69重量部を計りとり、水を加えて500重量部とする。

【0023】予め用意しておいた沈澱媒体である水約

1,000部をガスバーナーや電熱器等で約25℃の温度に調整し、ここに混合水溶液とカセイソーダ水溶液とを同時に滴下し、約30分間から1時間かけて沈澱反応を完了させる。この際のpHは11前後になるように注意し、混合塩水溶液の滴下が終了したら過剰のカセイソーダを続けて加えた後、20分間程熟成する。

【0024】次ぎに、先の細いキャピラリー状に加工したガラス管を用意し、上記沈澱生成物の底部から1.2リットル/分、流量の空気を吹き込む。この間、攪拌は続けて行い、攪拌羽根の回転速度は300rpm前後、温度は25℃に調節し、空気吹き込みは約3時間続

けた。最初の緑味の灰色沈澱物は終わりに赤み茶色沈澱物に変化する。

【0025】次ぎに、生成物を取り出しデカンテーションにより十分に水洗し、残塩を洗い流し、濾過を行う。次いで100～120℃の温度にて12時間以上乾燥させる。この乾燥物を700℃で1時間酸化雰囲気にて焼成後冷却した。このようにして得られた顔料は実施例1と同様な方法にて色調、透過性及び分散性等を観察した。以上の結果をまとめて表1に示す。

【0026】

【表1】

| | 色相及び黒度 | 分散性 | 比表面積 | 透過率 |
|------|----------------|-----|----------------------|------|
| 実施例1 | 黒度、着色力高く、鮮映性良好 | 良好 | 65 m ² /g | 0.4% |
| 比較例1 | 黒度、着色力高く、鮮映性良好 | 良好 | 60 m ² /g | 8.5% |

※色相、鮮映性、分散性：メラミンアルキッド/PHR 30にて観察。

※透過率：上記塗料をPETフィルム上に塗布後可視部の透過率測定値。

【0027】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、粒子径が小さく、且つ黒度、着色力及び鮮映性に優れた微粒子複合酸化物ブラック顔料が得られ、該顔料は従来の顔料と同様に一般の塗料、建材用着色剤や合成樹脂の着色剤、窯業用着色剤として使用されるとともに、顔料を微粒子※

※化することによって新たに発現する特性を利用して、例えば、カラーフィルター等のブラックマトリックス用ブラック顔料、インクジェット用ブラック顔料、特殊塗料用ブラック顔料等として有用である。

【0028】更に本発明の顔料は、構成元素に銅を含まないため、蛍光体との接触の危険性のある蛍光表示管、CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ等のブラックマトリックス用ブラック顔料、更には透過率、明度及び外光反射調整用ブラック顔料等としても有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03G 9/09

識別記号

FI

G03G 9/08

361